

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-73836

(43) 公開日 平成8年(1996)3月19日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	片内整理番号	P I	技術表示箇所
C 0 9 K 3/00	1 1 2 D			
3/18	1 0 2			
	1 0 3			
D 0 6 M 15/295				

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願平6-211105	(71) 出願人	000002853 ダイキン工業株式会社 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル
(22) 出願日	平成6年(1994)9月5日	(72) 発明者	久保 元伸 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン 工業株式会社流川製作所内
		(72) 発明者	森田 正道 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン 工業株式会社流川製作所内
		(74) 代理人	弁理士 青山 潔 (外1名)

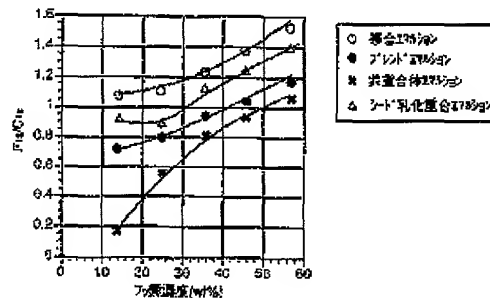
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 撥水撥油性を有する防汚加工剤組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【構成】 ポリフルオロアルキル基含有(メタ)アクリレート重合体、ポリフルオロアルキル基含有ポリエステル、ポリフルオロアルキル基含有マレエートおよびポリフルオロアルキル基含有フマレートから選択された一種以上のポリフルオロアルキル基含有化合物を、(メタ)アクリル酸エステル、ビニルエステル、スチレン系化合物、塩化ビニル、塩化ビニリデンから成る群から選択された少なくとも一種の単量体に溶解したものを水中に乳化することにより水中糊型エマルジョンを調製し、これを重合して得られたポリマーエマルジョンを必須成分とする撥水撥油性を有する防汚加工剤組成物。

【効果】 優れた撥水撥油性、防汚性を発現し、エマルジョンの沈降安定性に優れる。



(2)

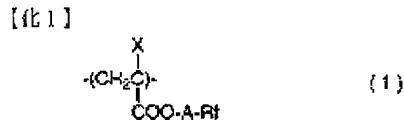
特開平8-73836

1

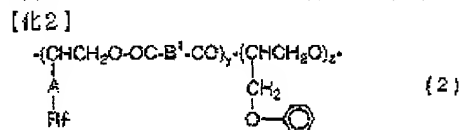
【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリフルオロアルキル基含有（メタ）アクリレート重合体、ポリフルオロアルキル基含有ポリエステル、ポリフルオロアルキル基含有マレエートおよびポリフルオロアルキル基含有フマレートから成る群から選択された少なくとも一種のポリフルオロアルキル基含有化合物を、（メタ）アクリル酸エステル、ビニルエステル、スチレン系化合物、塩化ビニル、塩化ビニリデンから成る群から選択された少なくとも一種の単量体に溶解したものを水中に乳化することにより水中油型エマルジョンを調製し、これを重合して得られたポリマーエマルジョンを必須成分とする撥水撥油性を有する防汚加工剤組成物。

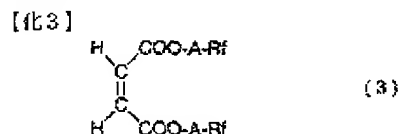
【請求項2】 ポリフルオロアルキル基含有化合物が、一般式（1）：



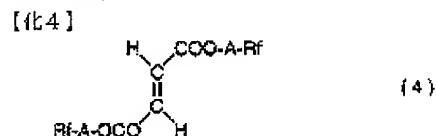
で表される繰り返し単位を有するポリフルオロアルキル基含有（メタ）アクリレートの重合体、一般式（2）：



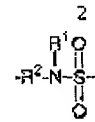
で表されるポリフルオロアルキル基含有ポリエステル、一般式（3）：



で表されるポリフルオロアルキル基含有マレエート、または一般式（4）：

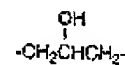


で表されるポリフルオロアルキル基含有フマレート [上記式中、Rfは炭素数6～16のポリフルオロアルキル基であり、Aは炭素数1～4のアルキレン基、または、
【化5】



（但し、R¹は炭素数1～4のアルキル基、R²は炭素数1～4のアルキレン基である）または、

【化6】



であり、B¹は炭素数1～4のアルキレン基、またはフェニレン基であり、Xは水素原子またはメチル基であり、yは1～100、zは1～1000である。】である請求項1項記載の防汚加工剤組成物。

【発明の詳細な説明】

20 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、特定のポリフルオロアルキル基含有化合物（以下、Rf化合物と省略）を特定の単量体に溶解したものを水中に乳化することにより水中油型エマルジョンを調製し、これを重合して粒子内にマイクロ相分離構造を有するポリマーエマルジョン（以下、複合エマルジョンと称する）を必須成分とする繊維用防汚加工剤組成物に関するものである。本発明の防汚加工剤組成物は、撥水撥油剤としても機能する。

【0002】

30 【従来の技術と発明が解決しようとする課題】 従来より粒子内にマイクロ相分離構造を有するフッ素系撥水撥油剤組成物、フッ素系防汚加工剤組成物として、シード乳化重合（特開平2-1795号公報）で調製したエマルジョンが知られている。これは、予め調製したポリフルオロアルキル基含有重合体からなるシード粒子に、炭化水素系単量体とポリフルオロアルキル基含有単量体（以下、フッ素系単量体と省略）の混合物を膨潤させた後、重合することにより得られる。これは同一組成の炭化水素系単量体とフッ素系単量体を通常のラジカル重合法で共重合したランダム共重合体よりも低フッ素濃度、低温の熱処理で同等の撥水撥油性が得られるという特徴がある。しかし、単量体をシード粒子に膨潤させるためには、長時間を要し、工業的に大量生産することが難しいという問題点があった。

【0003】

【課題を解決するための手段】 本発明者は粒子内にマイクロ相分離構造を有するフッ素系防汚加工剤組成物を調製する方法について種々の研究、検討を重ねた結果、特定のRf化合物を特定の単量体に溶解したものを水中に乳

50 化することにより水中油型エマルジョンを調製し、これ

(3)

特開平8-73836

を重合して粒子内にミクロ相分離構造を有する複合エマルジョンを調製する方法を見いだした。このようにして得られた複合エマルジョンは、これに対応するブレンドエマルジョン（Rf化合物のエマルジョンと、予め単量体を乳化重合して得たブレンドエマルジョンをブレンドしたもの）や、共重合体エマルジョン（Rf化合物が重合性の二重結合を有するとき、Rf化合物と単量体を共重合したもの）、および、シード乳化重合で調製したポリマーエマルジョンよりも、低フッ素濃度、低温の熱処理で同等の撥水撥油性、防汚性を発現する。また、本発明の複合エマルジョンは、これに対応するブレンドエマルジョンよりも、比重が水に近くなるため、沈降安定性に優れるという特徴がある。

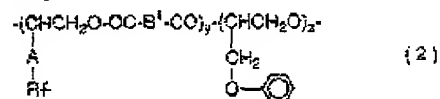
【0004】本発明は、ポリフルオロアルキル基含有（メタ）アクリレート重合体、ポリフルオロアルキル基含有ポリエステル、ポリフルオロアルキル基含有マレエートおよびポリフルオロアルキル基含有フマレートから成る群から選択された少なくとも一種のポリフルオロアルキル基含有化合物を、（メタ）アクリル酸エステル、ビニルエステル、スチレン系化合物、塩化ビニル、塩化ビニリデン、（メタ）アクリルアミド系化合物から成る群から選択された少なくとも一種の単量体に溶解したものを水中に乳化することにより水中油型エマルジョンを調製し、これを重合して得られたポリマーエマルジョンを必須成分とする撥水撥油性を有する防汚加工剤組成物を提供する。ポリフルオロアルキル基含有化合物（Rf化合物）は、例えば、一般式（1）：

【化7】



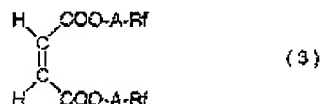
で表される繰り返し単位を有するポリフルオロアルキル基含有（メタ）アクリレートの重合体、一般式（2）：

【化8】



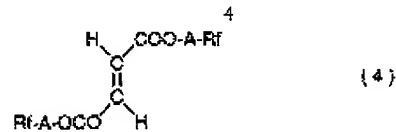
で表されるポリフルオロアルキル基含有ポリエステル、一般式（3）：

【化9】



で表されるポリフルオロアルキル基含有マレエート、または一般式（4）：

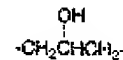
【化10】



で表されるポリフルオロアルキル基含有フマレート [上記式中、Rfは炭素数6～16のポリフルオロアルキル基であり、Aは炭素数1～4のアルキレン基、または、【化11】

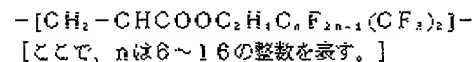
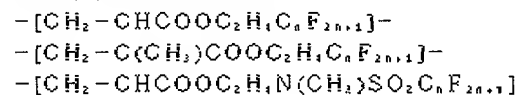


（但し、R¹は炭素数1～4のアルキル基、R²は炭素数1～4のアルキレン基である）または、【化12】

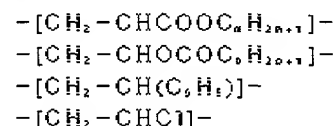


であり、B¹は炭素数1～4のアルキレン基、またはフェニレン基であり、Xは水素原子またはメチル基であり、yは1～100、zは1～1000である。]である。

【0005】本発明において使用するRf化合物の具体例としては以下の化合物を挙げることができる。ポリフルオロアルキル基含有（メタ）アクリレート重合体は単独重合体または共重合体である。ポリフルオロアルキル基含有（メタ）アクリレート重合体の繰り返し単位は、例えば、以下のとおりである。

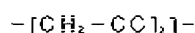


ポリフルオロアルキル基含有（メタ）アクリレート共重合体は、2種以上のポリフルオロアルキル基含有（メタ）アクリレートの共重合体、あるいは少なくとも1種のポリフルオロアルキル基含有（メタ）アクリレートと少なくとも1種の他のモノマーの共重合体である。ポリフルオロアルキル基含有（メタ）アクリレートの共重合体において、他のモノマーから誘導される繰り返し単位は、



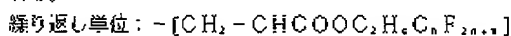
59

5

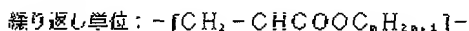


【ここで、 m は1～45の整数、 p は1～45の整数を表す。】

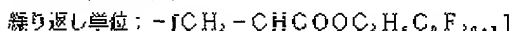
が例示される。ポリフルオロアルキル基含有（メタ）アクリレートとの共重合体としては、以下の化合物が例示される。



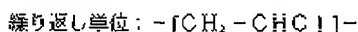
－、および



を有する共重合体、

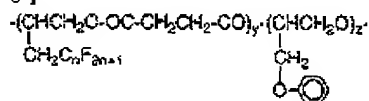


－、および

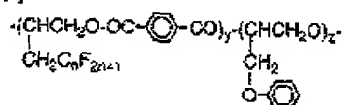


を有する共重合体【ここで、 m は、1～45の整数、 n は6～16の整数を表す。】。ポリフルオロアルキル基含有ポリエステルとしては、以下の化合物が例示される。

【化13】



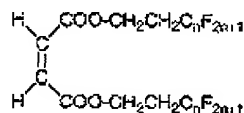
【化14】



【式中、 n は6～16の整数、 y は1～100、 z は1～1000を表す。】

ポリフルオロアルキル基含有マレエートとしては、以下の化合物が例示される。

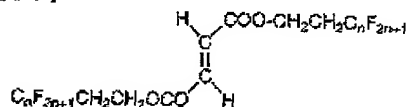
【化15】



【式中、 n は6～16の整数を表す。】

ポリフルオロアルキル基含有フマレートとしては、以下の化合物が例示される。

【化16】



【式中、 n は6～16の整数を表す。】

Rf化合物は2種類以上のものを混合させて用いてもよい。

【0006】本発明において使用する単量体は、（メタ）アクリル酸エステル、ビニルエステル、スチレン系化合物、塩化ビニル、塩化ビニリデンから成る群から選

(4)

特開平8-73836

6

択された少なくとも一種を含み、上記のRf化合物を溶解するものであれば良い。単量体は、例えば、（1）アクリル酸およびメタクリル酸のメチル、エチル、ブチル、イソブチル、 α -ブチル、プロピル、2-エチルヘキシル、ヘキシル、デシル、ラウリル、ステアリル、イソボルニル、 β -ヒドロキシエチル、グリシジルエステル、フェニル、ベンジル、4-シアノフェニルエステル類、（2）酢酸、プロピオン酸、カプリル酸、ラウリル酸、ステアリン酸等の脂肪酸のビニルエステル類、

（3）スチレン、 α -メチルスチレン、 p -メチルスチレン等のスチレン系化合物、（4）塩化ビニル、（5）塩化ビニリデン類である。単量体は、互いに溶解すれば、2種類以上のものを混合して用いてもよい。

【0007】本発明において用いられる複合エマルションにおいて、複合粒子中のフッ素濃度は、通常少なくとも5重量%、好ましくは10～70重量%である。フッ素濃度が5重量%未満である場合には、良好な撥水撥油性、防汚性が得られない。Rf化合物と単量体の総量が複合エマルションに占める割合は、通常50重量%以下、好ましくは10～45重量%である。50重量%より多いと粒子が融合しやすくなり、安定性が悪くなる。Rf化合物と単量体の重量比は、通常10：90～90：10、好ましくは20：80～80：20である。

【0008】安定性の優れた複合エマルションを得るためには、高圧ホモジナイザーや超音波ホモジナイザーのような強力な破砕エネルギーを付与できる乳化装置を用いて、Rf化合物と単量体の混合物を水中に微粒子化することが望ましい。乳化剤としては陰イオン性、陽イオン性あるいは非イオン性の各種乳化剤を用いることができる。乳化剤の量は、Rf化合物と単量体の総量100重量部に対して、0.5～10重量部の範囲で用いられる。また、乳化性を改善するために、水溶性有機溶剤を添加しても良い。水溶性有機溶剤としてはアセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、エタノールなどが挙げられ、Rf化合物と単量体の総量100重量部に対して、通常30重量部以下、好ましくは5～20重量部の範囲で用いられる。

【0009】重合では、Rf化合物と単量体の混合物を水中に乳化させ、窒素置換後、重合開始剤を投入し、50～80℃の範囲で数時間、攪拌して重合させる方法が採用される。重合開始剤は過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、第3級ブチルパーベンゾエート、1-ヒドロキシクロヘキシルヒドロ過酸化物、3-カルボキシプロピオニル過酸化物、過酸化アセチル、アゾビスイソブチルアミジン-2過酸塩、アゾビスイソブチロニトリル、過酸化ナトリウム、過酸化カリウム、過硫酸アンモニウムなどの水溶性重合開始剤や、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、ジ-第3級-ブチルパーオキシド、ラウリルパーオキシド、クメンヒドロ

(5)

特開平8-73836

7

パーオキシド、イソプロピルパーオキシジカボネートなどの油溶性重合開始剤が用いられる。ただし、水溶性重合開始剤を用いるときは、連続相中の乳化剤が臨界ミセル濃度以下になるように乳化剤量を調整しなければ、単量体がミセル中で乳化重合し、ポリマーエマルションの新粒子が形成され、接合エマルションの生成率が低下する。重合開始剤は単量体100重量部に対して、0.01~5重量部の範囲で用いられる。また、重合の際には、必要に応じて、連鎖移動剤やpH調整剤を加えてもよい。重合後に得られる複合エマルションの分子量は通常10,000~1,000,000であり、好ましくは20,000~300,000である。

【0010】本発明の防汚加工剤組成物は、浸漬塗布などのような既知の方法により、被処理物の表面に付着させ、乾燥する方法や、スプレーで処理液を散布する方法が採られる。また、必要ならば、適当な架橋剤と共に適用し、キュアリングを行ってもよい。さらに、本発明の防汚加工剤組成物に他の撥水剤や撥油剤あるいは抗菌剤、難燃剤、帯電防止剤、塗料定着剤、防シワ剤などを添加して併用することも可能である。

【0011】本発明の繊維処理剤で処理される物品は繊維製品であれば、特に限定なく、種々の例を上げることができる。例えば、綿、麻、羊毛、絹などの動物性天然繊維、ポリアミド、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレンなどの合成繊維、レーヨン、アセテートなどの半合成繊維、或いはこれらの混合繊維が挙げられる。繊維*

8

*繊維製品は、繊維自体、糸、布などであってよい。繊維製品がカーペットである場合に、本発明の組成物で処理した繊維または糸からカーペットを形成してよく、あるいはカーペットを本発明の組成物で処理してもよい。

【0012】

【発明の好ましい態様】実施例を挙げ本発明を具体的に説明するが、実施例が本発明を限定するものではないことは勿論である。まず、通常の繊維に処理したときの撥水撥油性は次のように評価した。撥水性はJIS-L-1092のスプレー法による撥水性ナンバー（表1参照）をもって表す。撥油性は、AATCC-TM-118-1966に示された試験溶液（表2参照）を試料布の上、二ヶ所に数滴（径約4mm）置き、30秒後の浸漬状態を観察し、浸漬を示さない試験溶液が与える撥油性の最高点を撥油性とした。なお、撥水性ナンバー、撥油性ナンバーに、+、-印をつけたものは、それぞれの性能がわずかに良好なもの、不良なものを示す。

【0013】

【表1】

撥水性No.	状 態
100	表面に付着湿潤のないもの
90	表面にわずかに付着湿潤を示すもの
80	表面に部分的湿潤を示すもの
70	表面に湿潤を示すもの
50	表面全体に湿潤を示すもの
0	表裏両面が完全に湿潤を示すもの

【0014】

【表2】

撥油性	試 験 溶 液	表面張力 (dyn/cm ² , 5℃)
8	n-ヘプタン	20.0
7	n-オクタン	21.8
6	n-デカン	23.5
5	n-ドデカン	25.0
4	n-テトラデカン	26.7
3	n-ヘキサデカン	27.3
2	ヘキサデカン35部	
	Nujol 65部の混合溶液	29.6
1	Nujol	31.2
0	1に及ばないもの	-

【0015】また、カーペットに処理したときの撥水性、防汚性は次のように評価した。撥水性は、表3に示す組成のイソプロピルアルコール/水混合液の小滴をカーペット生地表面に静かに置き、3分後の液滴の形状を保っている液の中でのイソプロピルアルコールの最大含量で表す。防汚性はJIS 1023-1922に準じた表4に示す組成のドライソイルでカーペットを汚染させる。その後、表面の余剰ドライソイルを電気綿除機で※

40※吸引してから色彩色差計による表面の明度を測定し、次式によって汚染率を算出してドライソイル防汚性の評価とする。

$$\text{汚染率(\%)} = \left[\frac{(L_0 - L)}{L_0} \right] \times 100$$

（ただし、 L_0 : 汚染前の明度、 L : 汚染後の明度）

【0016】

【表3】

混合組成 (体積比%)	
イソプロピルアルコール	水
50	50

(6)

特開平8-73836

9

10

40	60
30	70
20	80
10	90
0	100

【0017】

* * 【表4】

成 分	質量比 %
ビートモス	40
ポルトランドセメント	(JIS R 5210) 17
はくとう土	(JIS K 8746) 17
けいそう土	(JIS K 8330) 17
カーボンブラック	(JIS K 5107) 0.1
フレイイト用酸化鉄(iii)	(JIS K 1462) 0.15
スジョール	8.75

【0018】なお、カーベットを処理したときの撥油性は、通常の織物に処理したときと同じ方法で評価した。

【0019】製造例1 (FA/StA共重合体の複合エマルジョン)

還流冷却管、窒素導入管、温度計、攪拌装置を備えた四つ口フラスコ中に $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_n(\text{CF}_2\text{CF}_2)_m\text{CF}_2\text{CF}_2$ (FA, $n=3, 4, 5$ の化合物の質量比が5:3:1の混合物) 120g、ステアリルアクリレート (StA) 60g、1,1,1-トリクロロエタン700gを入れ、60℃に加熱後、30分間窒素気流下で攪拌する。これに1-ブチルパーオキシビナレート (商品名パーブチルPV、日本油脂製) 1gを添加し、6時間重合した。得られた反応液はガスクロマトグラフィーの分析で99%以上重合したことが確認された。生成したポリマーをエタノールで沈澱、真空乾燥して、FA/StA共重合体 (フッ素含量43重量%) とした。得られたFA/StA共重合体の分子量をGPCで測定すると、重量平均分子量は50,000であった (ポリスチレン換算)。上記の操作で得られたFA/StA共重合体20gをエチルアクリレート (EA) 40gに溶解後、イオン交換水150g、アセトン24g、n-ラウリルメルカプタン0.04g、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム1.8g、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル4.2gと混合した。70℃に加熱後、高圧ホモジナイザーを用いて乳化し、得られた乳化液を還流冷却管、窒素導入管、温度計、攪拌装置を備えた四つ口フラスコに入れ、窒素気流下で約1時間70℃に保ち、十分攪拌した後、アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 0.2gを添加して重合を開始した。70℃で6時間加熱攪拌して複合エマルジョンを得た (フッ素含量14重量%)。ガスクロマトグラフィーの分析で99%以上重合したことが確認された。得られた複合エマルジョンの分子量をGPCで測定すると、重量平均分子量は50,000と200,000の2つのピークが観察され (ポリスチレン換算)、前者がFA/StA共重合体のピークで、後者がEA重合体のピークであると推

定された。

【0020】製造例2~5 (FA/StA共重合体の複合エマルジョン)

製造例2は、製造例1と全く同じ方法でFA/StA共重合体を溶解する単重合体をEA30g、FA10gとした。同様に、製造例3は、EA20g、FA20g、製造例4は、EA10g、FA30g、製造例5は、FA40gとした。

【0021】比較製造例1 (FA/StA共重合体のブレンドエマルジョン)

製造例1で用いたFA/StA共重合体10g、酢酸エチル5g、クロロフルオロカーボン-113 5g、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム0.3g、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル0.7g、イオン交換水26gを混合し、60℃に加熱後、高圧ホモジナイザーを用いて乳化した。得られた乳化液はロータリーエバポレーターで酢酸エチル、クロロフルオロカーボンを留去して、FA/StA共重合体エマルジョンとした。一方、これとは別に、EA60g、イオン交換水150g、アセトン24g、n-ラウリルメルカプタン0.06g、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム1.8g、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル4.2gを混合し、70℃に加熱後、高圧ホモジナイザーを用いて乳化し、得られた乳化液を還流冷却管、窒素導入管、温度計、攪拌装置を備えた四つ口フラスコに入れ、窒素気流下に約1時間70℃に保ち、十分攪拌した後、アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 0.3gを添加して重合を開始した。70℃で6時間加熱攪拌してブレンドエマルジョンを得た。ガスクロマトグラフィーの分析で99%以上重合したことが確認された。得られたブレンドエマルジョンの分子量をGPCで測定すると、重量平均分子量は200,000であった (ポリスチレン換算)。FA/StA共重合体エマルジョンとブレンドエマルジョンの固型分の質量比が1:2になるように、両者をブレンドして、ポリマーの組成が製造例1の複合エマルジョンと全く同一のブレンドエマル

(7)

特開平8-73836

11

ションを得た。

【0022】比較製造例2～5 (FA/StA共重合体のブレンドエマルジョン)

比較製造例2は、比較製造例1と全く同じ方法でFA/StA共重合体エマルジョンとブレンドするブレンドエマルジョンの単量体をEA45g、FA15gとした。同様に、比較製造例3は、EA30g、FA30g、比較製造例4は、EA15g、FA45g、比較製造例5は、FA60gとした。

【0023】比較製造例6 (FA/StA/EA共重合体エマルジョン)

StA6.7g、EA40g、FA13.3g、イオン交換水150g、アセトン24g、n-ラウリルメルカプタン0.06g、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム1.8g、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル4.2gを混合し、70℃に加熱後、高圧ホモジナイザーを用いて乳化し、得られた乳化液を還流冷却管、窒素導入管、温度計、攪拌装置を備えた四つ口フラスコに入れ、窒素気流下に約1時間70℃に保ち、十分攪拌した後、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)0.3gを添加して重合を開始した。70℃で6時間加熱攪拌して共重合体エマルジョンを得た。ガスクロマトグラフィーの分析で99%以上重合したことが確認された。得られた共重合体エマルジョンの分子量をGPCで測定すると、重量平均分子量は180,000であった(ポリスチレン換算)。このエマルジョンのポリマー組成は製造例1の複合エマルジョンと全く同一である。

【0024】比較製造例7～10 (FA/StA/EA共重合体エマルジョン)

比較製造例7は、比較製造例6と全く同じ方法であり、単量体をStA6.7g、EA30g、FA23.3gとした。同様に、比較製造例8はStA6.7g、EA20g、FA33.3g、比較製造例9はStA6.7g、EA10g、FA43.3g、比較製造例10はStA6.7g、FA53.3gとした。

【0025】比較製造例11 (シード乳化重合で調製し*

Rf化合物がFA/StA共重合体である複合エマルジョン(製造例1～5)、ならびにそれと同一組成のブレンドエマルジョン(比較製造例1～5)、共重合体エマルジョン(比較製造例6～10)およびシード重合で得られたポリマーエマルジョン(比較製造例11～15)のポリマー組成(重量比)

要素濃度(wt%)		14	25	36	46	57
Rf化合物	製造例	1	2	3	4	5
	FA/StA共重合体	20	20	20	20	20
	単量体 EA	40	30	20	10	0
	単量体 FA	0	10	20	30	40
Rf化合物エマルジョン	比較製造例	1	2	3	4	5
	FA/StA共重合体エマルジョン	20	20	20	20	20
	ブレンドエマルジョン EA	40	30	20	10	0
	(EA/FA共重合体エマルジョン)	FA	0	10	20	30
のポリマー組成						

12

*たポリマーエマルジョン)

製造例1で用いたFA/StA共重合体20g、酢酸エチル10g、クロロフルオロカーボン-113 10g、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム0.6g、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル1.4g、イオン交換水52gを混合し、60℃に加熱後、高圧ホモジナイザーを用いて乳化した。得られた乳化液はロータリーエバポレーターで酢酸エチル、クロロフルオロカーボンを留去して、FA/StA共重合体エマルジョンとした。FA/StA共重合体エマルジョンに、EA40gを混合し、70℃に加熱後、24時間攪拌した。窒素気流下で、さらに、約1時間攪拌した後、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)0.2gを添加して重合を開始した。70℃で6時間加熱攪拌してポリマーの組成が製造例1の複合エマルジョンと全く同一のポリマーエマルジョンを得た。ガスクロマトグラフィーの分析で99%以上重合したことが確認された。得られたポリマーエマルジョンの分子量をGPCで測定すると、重量平均分子量は170,000であった(ポリスチレン換算)。

【0026】比較製造例12～15 (シード乳化重合で調製したポリマーエマルジョン)

比較製造例12は、比較製造例11と全く同じ方法でFA/StA共重合体エマルジョンに添加する単量体をEA30g、FA10gとした。同様に、比較製造例13は、EA20g、FA20g、比較製造例14は、EA10g、FA30g、比較製造例15は、FA40gとした。

【0027】以上の方法で得られた複合エマルジョン、ブレンドエマルジョン、共重合体エマルジョン、およびシード乳化重合で得られたポリマーエマルジョンのポリマー組成(重量比)を表5に示す。これらのエマルジョンはポリマー組成が同一であるが、粒子の構造が異なっている。

【0028】

【表5】

(8)

特開平8-73836

13

14

比較製造例		6	7	8	9	10
単量体	StA	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7
単量体	EA	4	30	20	10	0
単量体	FA	13.3	23.3	33.3	43.3	53.3
比較製造例		11	12	13	14	15
Rf化合物エマルジョン	FA/StA共重合体エマルジョン	20	20	20	20	20
単量体	EA	40	30	20	10	0
単量体	FA	0	10	20	30	40

【0029】実施例1 (FA/StA共重合体の複合エマルジョン)

製造例1-5で調製した複合エマルジョンの水希釈液 (固形分1重量%)に、ポリエステル(トロピカル)布を浸漬し、80℃で3分間乾燥後、150℃で3分間キュアした。また、80℃で3分間乾燥後、100℃で3分間低温キュアした。処理布の初期の撥水撥油性を評価した。結果を表6に示す。

【0030】比較例1 (FA/StA共重合体のブレンドエマルジョン)

比較製造例1-5で調製したブレンドエマルジョンの撥水撥油性を実施例1と同様に評価した。結果を表6に示す。

*【0031】比較例2 (FA/StA/EA共重合体エマルジョン)

比較製造例6-10で調製した共重合体エマルジョンの撥水撥油性を実施例1と同様に評価した。結果を表6に示す。

【0032】比較例3 (シード乳化重合で調製したポリマーエマルジョン)

比較製造例11-15で調製したポリマーエマルジョンの撥水撥油性を実施例1と同様に評価した。結果を表6に示す。

【0033】

【表6】

*

Rf化合物がFA/StA共重合体である複合エマルジョン、および、それと同一組成のブレンドエマルジョン、共重合体エマルジョンおよびシード乳化重合により調製したポリマーエマルジョンの撥水撥油性 (表中の温度はキュア温度)

フッ素濃度 (wt%)		14	25	36	46	57
製造例		1	2	3	4	5
実施例1 複合エマルジョン	150℃	70+/4	80+/5	90/7	100/7	100+/7
	100℃	70/2	80/6	80+/6	90+/8	100/7
比較製造例		1	2	3	4	5
比較例1 ブレンドエマルジョン	150℃	50/1	50+/2	70/4	70/5	80/5
	100℃	0/0	50/2	70/3	70/4	80/5
比較製造例		6	7	8	9	10
比較例2 共重合体エマルジョン	150℃	0/0	50/3	50/3	50/4	80/5
	100℃	0/0	0/1	50/1	50/2	70+/4
シード乳化重合 比較製造例		11	12	13	14	15
比較例3 により調製したポリマーエマルジョン	150℃	70/3	70+/4	80/5	90/6	90+/6
	100℃	50+/1	70/2	70/5	80/5	80/5

【0034】実施例1、比較例1-3において、複合エマルジョンの撥水撥油性がブレンドエマルジョン、共重合体エマルジョン、シード乳化重合で調製したポリマーエマルジョンよりも優れている原因を調べるために、150℃でキュアした処理布の表面フッ素分析をESCAで行った。表面フッ素濃度の尺度であるF/Cとポリマー中のフッ素濃度の関係を図1に示す。この結果より、複合エマルジョンで処理した布の表面フッ素濃度は、ブレンドエマルジョン、共重合体エマルジョン、シード乳化重合で調製したポリマーエマルジョンよりも高いことが明らかである。これはポリマー皮膚の表面フッ素濃度が高いことと、繊維上に均一なポリマー皮膚を形成し易いことを示している。複合エマルジョンがこのような特

性を有する原因は、一つの粒子中で、造膜性が良好なポリマーを連続相としてフッ素含有率の高いポリマーがミクロな状態で分散した構造を取るためと推定される。シード乳化重合においても同様の構造のものを調製することを目的とするが、この方法では、後で添加する単量体の全てが必ずしも、シードエマルジョン粒子に吸着するとは限らず、一部の単量体はフリーな状態で分散する。極端な場合は、後で添加する単量体が全くシードエマルジョン粒子に吸着せず、比較製造例1-5で調製したブレンドエマルジョンと同じものが調製される。このことが、シード乳化重合で調製したポリマーエマルジョンが複合エマルジョンよりも性能が劣る原因であると推定される。

50

【0035】製造例6 (Rfポリエステル複合エマルジョン)

還流冷却管、窒素導入管、温度計、攪拌装置を備えた四つ口フラスコ中にパーフルオロアルキル2,3-エポキシプロパン [パーフルオロアルキル基 $\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-$ は、 $n=2, 3, 4, 5, 6$ のモル比が2:50:30:15:3の混合物] 66gと無水フタル酸30g、フェニルグリシジルエーテル15gを仕込み、窒素ガスを流しながら130℃まで加熱した。N,N-ジメチルベンジルアミン0.1gを入れ、ガスクロマトグラフィーでパーフルオロアルキル2,3-エポキシプロパンの消費率が99%となったところで(通常約8時間)、無水酢酸0.8gを加え、さらに2時間攪拌を続けた後、冷却し、融点約70℃のRfポリエステルを得た。Rfポリエステル120gをメチルメタクリレート(MMA)280gに十分溶解させた後、 α -オレフィンスルホン酸ナトリウム19g、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート21g、ラウリルメルカプタン0.1g、イオン交換水684gを入れ、高圧ホモジナイザーで乳化した。得られた乳化液を還流冷却管、窒素導入管、温度計、攪拌装置を備えた四つ口フラスコに入れ、窒素気流下で約1時間、70℃に保ち、十分攪拌した後、AIBN2gを添加して重合を開始した。70℃で6時間加熱攪拌して複合エマルジョンを得た。ガスクロマトグラフィーの分析で99%以上重合したことが確認された。得られた複合エマルジョンの分子量をGPCで測定すると、重量平均分子量は250,000であった(ポリスチレン換算)。

【0036】比較製造例16 (Rfポリエステルのブレンドエマルジョン)

製造例6で用いたRfポリエステル10g、酢酸エチル5g、クロロフルオロカーボン113.5g、 α -オレフィンスルホン酸ナトリウム0.475g、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート0.525g、イオン交換水26gを混合し、60℃に加熱後、高圧ホモジナイザーを用いて乳化した。得られた乳化液はロータリーエバポレーターで酢酸エチル、クロロフルオロカーボンを留去して、Rfポリエステルエマルジョンとした。一方、これとは別に、MMA60g、イオン交換水174g、 n -ラウリルメルカプタン0.06g、 α -オレフィンスルホン酸ナトリウム2.85g、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート3.15gを混合し、70℃に加熱後、高圧ホモジナイザーを用いて乳化し、得られた乳化液を還流冷却管、窒素導入管、温度計、攪拌装置を備えた四つ口フラスコに入れ、窒素気流下で約1時間70℃に保ち、十分攪拌した後、AIBN0.3gを添加して重合を開始した。70℃で6時間加熱攪拌してブレンドエマルジョンを得た。ガスクロマトグラフィーの分析で99%以上重合したことが確認された。得られたブレンドエマルジョンの分子量をGPCで測

定すると、重量平均分子量は250,000であった(ポリスチレン換算)。Rfポリエステルエマルジョンとブレンドエマルジョンの固型分の重量比が3:7になるように、両者をブレンドして、ポリマーの組成が製造例6の複合エマルジョンと全く同一のブレンドエマルジョンを得た。

【0037】製造例7 (Rfマレートの複合エマルジョン)

パーフルオロアルキルエタノール [$\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (ただし、 $n=2, 3, 4, 5, 6$ のモル比が2:50:30:15:3の混合物、平均分子量516)] 300g (0.581モル)とマレイン酸132g (1.138モル)、ベンゼン80gをディーンスタックトラップを備えたフラスコに仕込み、攪拌しながら55℃に加熱した。p-トルエンスルホン酸を0.1g、磷酸を0.4g加えた後、83℃に加熱した。ベンゼンを還流させ、水を抜きながら11時間反応を続けた。その後、28gの10%炭酸ソーダ水溶液を加えて2時間攪拌を続け、続けてベンゼンと水を88℃、20mmHgで留去した。温度を約90℃とし、SUSのメッシュで濾過して不溶物を取り除き、パーフルオロアルキル基含有マレート(Rfマレート)400g(収率93%)を得た。Rfポリエステルの代わりにRfマレートをを用いる以外は、製造例6と同様の手順を繰返し、Rfマレート複合エマルジョンを調製した。

【0038】比較製造例17 (Rfマレートのブレンドエマルジョン)

Rfマレートをを用いる以外は、比較製造例1と同様の手順を繰返し、Rfマレートのブレンドエマルジョンを調製した。

【0039】製造例8 (Rfマレートの複合エマルジョン)

マレイン酸に代えてフマル酸132gを用いる以外は、製造例7と同様の手順を繰返し、パーフルオロアルキル基含有マレート(Rfマレート)を調製した。さらに、製造例7と同様の手順を繰返し、Rfマレート複合エマルジョンを調製した。

【0040】比較製造例18 (Rfマレートのブレンドエマルジョン)

Rfマレートをを用いる以外は、比較製造例1と同様の手順を繰返し、Rfマレートのブレンドエマルジョンを調製した。

【0041】実施例2 (Rfポリエステル複合エマルジョン)

製造例6のRfポリエステル複合エマルジョンを水で希釈し、固型分3重量%の液を調製して処理液とする。この処理液をナイロン製ループパイルカーペット生地(未バックング品)に処理量100g/m²となるようにスプレー塗布し、130℃で3分間加熱乾燥した。処理カーペットについて、撥水撥油性、防汚性を評価した。結果

(10)

特開平8-73836

17

18

を表7に示す。

【0042】比較例4 (Rfポリエステルブレンドエマルジョン)

比較製造例16で得られたRfポリエステルブレンドエマルジョンを用いる以外は、実施例2と同様の手順を繰返し、撥水撥油性、防汚性を評価した。結果を表7に示す。

【0043】実施例3 (Rfマレエート複合エマルジョン)

製造例7で得られたRfマレエート複合エマルジョンを用いる以外は、実施例2と同様の手順を繰返し、撥水撥油性、防汚性を評価した。結果を表7に示す。

【0044】比較例5 (Rfマレエートブレンドエマルジョン)

比較製造例17で得られたRfマレエートブレンドエマルジョンを用いる以外は、実施例2と同様の手順を繰返*

*し、撥水撥油性、防汚性を評価した。結果を表7に示す。

【0045】実施例4 (Rfマレエート複合エマルジョン)

製造例8で得られたRfマレエート複合エマルジョンを用いる以外は、実施例2と同様の手順を繰返し、撥水撥油性、防汚性を評価した。結果を表7に示す。

【0046】比較例6 (Rfマレエートブレンドエマルジョン)

10 比較製造例18で得られたRfマレエートブレンドエマルジョンを用いる以外は、実施例2と同様の手順を繰返し、撥水撥油性、防汚性を評価した。結果を表7に示す。

【0047】

【表7】

Rf化合物がRfポリエステル、Rfマレエート、Rfマレエートである複合エマルジョン、およびそれと同一組成のブレンドエマルジョンの撥水性、撥油性および防汚性

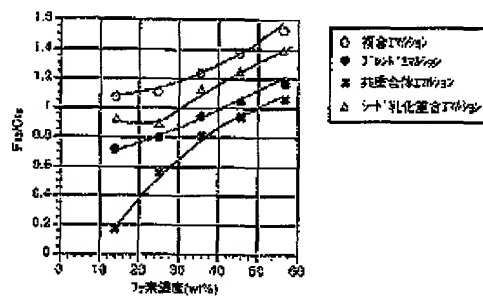
	エマルジョンの種類	撥水性	撥油性	防汚性
実施例2	Rfポリエステル複合エマルジョン	30	4	19
比較例4	Rfポリエステルブレンドエマルジョン	20	3	30
実施例3	Rfマレエート複合エマルジョン	40	5	21
比較例5	Rfマレエートブレンドエマルジョン	30	4	35
実施例4	Rfマレエート複合エマルジョン	40	5	20
比較例6	Rfマレエートブレンドエマルジョン	30	4	28

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1および比較例1～3で使用したエマ※

※ルジョンにおいて、F/Cとポリマー中のフッ素濃度との関係を示すグラフである。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 萩原 浩子

大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン
工業株式会社淀川製作所内

(72)発明者 篠本 孝司

大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン
工業株式会社淀川製作所内

(11)

特開平8-73836

(72)発明者 上田 晶彦
大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン
工業株式会社淀川製作所内